

(1)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-298111

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

H01F 7/02
H01F 1/053
H01F 41/02

(21)Application number : 08-132839

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 30.04.1996

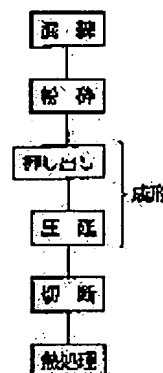
(72)Inventor : FUKUNO AKIRA
YAMAMOTO TOMOMI
HIDAKA TETSUYA
IWASAKI MAKOTO

(54) RESIN-CONTAINING ROLLED SHEET MAGNET AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin-containing rolled sheet magnet having a high coercive force and high energy product at low cost.

SOLUTION: Thus magnetic uses a magnet powder having a soft and hard magnetic phases. This powder is composed of 3-15atom.% of R (at least one of rare earth elements), 5-25atom.% of N, 0.5-10atom.% of M (at least one of Zr, Ti, V, Cr, Nb, Hf, Ta, Mo, W, Al, C and P) and T (Fe and/or Co) substantially the rest. The magnetic is 2mm or less thick. The magnetic powder has high magnetic characteristics and superior in oxidation resistance enough to allow the kneading, pulverizing, forming and heat treating steps to be made in air for producing the sheet magnetic and the atmosphere control is not needed to result in a low cost.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-298111

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F	7/02		H 0 1 F 7/02	A
	1/053		41/02	G
	41/02		1/04	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平8-132839

(22) 出願日 平成8年(1996)4月30日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 福野 亮

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 山本 智実

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 日高 徹也

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

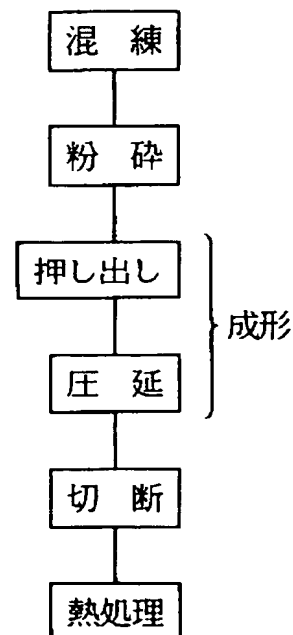
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂含有圧延シート磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価で、しかも高保磁力、高最大エネルギー積の樹脂含有圧延シート磁石を提供する。

【解決手段】 R (Rは希土類元素の1種以上である)、T (TはFe、またはFeおよびCoである)、NおよびM (Mは、Zr、Ti、V、Cr、Nb、Hf、Ta、Mo、W、Al、CおよびPから選択される少なくとも1種の元素である) を含有し、Rの含有量が3~15原子%、Nの含有量が5~25原子%、Mの含有量が0.5~10原子%であって、残部が実質的にTであり、硬質磁性相と軟質磁性相を含む磁石粉末を用いる。磁石厚さは2mm以下である。前記磁石粉末は磁気特性が高い。また、前記磁石粉末は耐酸化性に優れるので、シート磁石の製造に際し、混練、粉碎、成形、熱処理の各工程を空气中において行うことができ、雰囲気制御が不要なので低コスト化が可能である。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁石粉末と樹脂とを含有し、前記磁石粉末が R (R は希土類元素の 1 種以上である)、T (T は Fe、または Fe および Co である)、N および M (M は、Zr、Ti、V、Cr、Nb、Hf、Ta、Mo、W、Al、C および P から選択される少なくとも 1 種の元素である) を含有し、R の含有量が 3 ～ 15 原子%、N の含有量が 5 ～ 25 原子%、M の含有量が 0.5 ～ 10 原子% であって、残部が実質的に T であり、前記磁石粉末が硬質磁性相と軟質磁性相とを含み、厚さが 2 mm 以下である樹脂含有圧延シート磁石。

【請求項 2】 R 中の Sm 比率が 50 原子% 以上であり、

M が Zr であるか、Zr の一部を Ti、V、Cr、Nb、Hf、Ta、Mo、W、Al、C および P から選択される少なくとも 1 種の元素で置換したものであって、R の含有量が 4 ～ 8 原子%、N の含有量が 10 ～ 20 原子%、M の含有量が 2 ～ 10 原子% であり、硬質磁性相が R、T および N を主体とし、 $TbCu_7$ 型、 Th_2Zn_{17} 型および Th_2Ni_{17} 型から選択される少なくとも 1 種の結晶相を含むものであり、軟質磁性相が bcc 構造の T 相からなり、軟質磁性相の平均結晶粒径が 5 ～ 60 nm であり、軟質磁性相の割合が 10 ～ 60 体積% である請求項 1 の樹脂含有圧延シート磁石。

【請求項 3】 最大エネルギー積が 6.5 MGOe 以上である請求項 1 または 2 の樹脂含有圧延シート磁石。

【請求項 4】 残留磁束密度が 5.7 kG 以上である請求項 1 ～ 3 のいずれかの樹脂含有圧延シート磁石。

【請求項 5】 磁石粉末の平均粒子径が $110\mu m$ 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれかの樹脂含有圧延シート磁石。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかの樹脂含有圧延シート磁石を製造する方法であって、磁石粉末と樹脂とを混練する混練工程と、混練工程により得られた混練物を粉砕する粉砕工程と、粉砕工程により得られた粉砕物をシート状に成形する成形工程とを少なくとも有し、これら各工程を酸化性雰囲気中において行う樹脂含有圧延シート磁石の製造方法。

【請求項 7】 成形工程により得られた成形体に熱処理を施す熱処理工程を有する請求項 6 の樹脂含有圧延シート磁石の製造方法。

【請求項 8】 熱処理工程を酸化性雰囲気中で行う請求項 7 の樹脂含有圧延シート磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、希土類窒化磁石の粉末と樹脂とを含有する樹脂含有圧延シート磁石と、その製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】 磁石粉末を樹脂で結合したボンディッド

2

磁石は、種々の形状に成形することが容易なため、様々な用途に適用されている。

【0003】 いわゆるシート磁石と呼ばれるボンディッド磁石は、例えば、リング状に成形されたものが小型の DC モータなどに適用されている。

【0004】 例えば、特開平 5-4757 号公報には、可撓性を有する樹脂バインダー中に、希土類-遷移金属-ホウ素系の磁性粉末を分散してなるシート状の希土類ボンディッド磁石を製造する方法が記載されている。この方法は、磁性粉末と樹脂バインダーとを混練する工程、混練物を粉砕した後、シート状に圧延する工程、シート状に圧延された磁石素材を 125 ～ 180℃ の温度条件で 60 ～ 180 分間以上熱処理する工程、熱処理されたシート状磁石素材を切断する工程、切断後のシート状磁石素材を 100 ～ 180℃ の恒温槽中に 20 ～ 180 分間放置する再熱処理工程を、少なくとも有する。同公報の実施例では、混練工程の前に、磁性粉末表面に酸化膜、エポキシ樹脂膜および防錆被膜を形成する被膜形成工程が設けられている。この被膜形成工程は、酸素濃度 0.08 ～ 3% の不活性ガス雰囲気中で行われる。また、粉砕工程は、不活性ガスの流動による冷却下で行われる。また、再熱処理工程は、不活性ガス中で行うか、できるだけ大気に触れないように、周囲をアルミホイルで包むなどして行われる。なお、この再熱処理工程は、シート状磁石素材の切断面の加硫を促進して剛性を高めるためのものである。同公報では、Nd-Fe-B 系磁性粉末を用いた場合には加硫が進みにくいため、再熱処理工程が顕著な効果を示すとしている。同公報の実施例において得られている磁気特性の最高値は、残留磁束密度 B_r が 5.5 kG、最大エネルギー積 (BH) $_{max}$ が 6.2 MGOe である。なお、同公報の実施例にはシート状磁石の厚さは記載されていない。

【0005】 また、特開昭 63-244714 号公報には、希土類金属、鉄およびボロンからなる磁性粉末に、バインダーとして熱可塑性樹脂を加えたシート状磁石が記載されている。このシート状磁石は、ロール成形 (圧延) 法により作製される。同公報の実施例では厚さ 1 mm のシート状磁石を作製しており、その最大エネルギー積の最高値は、4.5 MGOe となっている。

【0006】 ボンディッド磁石に用いられる高性能希土類磁石粉末としては、例えば上記した特開平 5-4757 号公報および特開昭 63-244714 号公報に記載されている Nd-Fe-B 系磁石が挙げられるが、この他にも新規な希土類磁石の開発が行なわれている。

【0007】 例えば、 Sm_2Fe_{17} 結晶に N が侵入型に固溶した Sm-Fe-N 系の希土類窒化磁石が提案されており、 $Sm_2Fe_{17}N_{2.3}$ 付近の組成で、 $4\pi I_s = 15.4$ kG、 $T_c = 470^\circ C$ 、 $H_A = 14$ T の基本物性が得られること、Zn をバインダとするメタルボンディッド磁石として 10.5 MGOe の (BH) $_{max}$ が得られるこ

3

と、また、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 金属間化合物へのNの導入により、キュリー温度が大幅に向上して熱安定性が改良されたことが報告されている (Paper No. S1.3 at the Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Pittsburgh, PA, October 25, 1990. (Proceedings Book: Carnegie Mellon University, Mellon Institute, Pittsburgh, PA 15213, USA))。

【0008】上記報告のボンディッド磁石に用いられている磁石粒子は、ほぼ単結晶粒子となる程度の粒径を有するものであり、その保磁力発生機構はニュークリエーションタイプである。このため、磁気特性が粒子の表面状態の影響を受け易い。すなわち、粉碎時の機械的衝撃や粒子の酸化等により磁石粒子表面には欠陥が生じ、この欠陥により磁壁が発生するが、ニュークリエーションタイプの磁石では結晶粒内に磁壁のピンニングサイトがないため容易に磁壁移動が起こるので、保磁力が劣化し易い。

【0009】希土類窒化磁石の改良に関して、特開平3-16102号公報では、2相分離型の $\text{Re}-\text{Fe}-\text{N}-\text{H}-\text{M}$ 系磁石を提案している。Reは希土類元素であり、Mは、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Pd、Cu、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、Pb、Biの元素およびこれらの元素ならびに希土類元素の酸化物、フッ化物、炭化物、窒化物、水素化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、塩化物、硝酸塩のうち少なくとも1種である。同公報では、M添加により $\text{Sm}-\text{Co}$ 系や $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系で見られるような2相分離型の微構造を形成させ、これにより、焼結磁石やボンディッド磁石のようなバルク磁石としたときにも粉体のときと同様な高い磁気特性を引き出すことを目的としている。具体的には、粒子境界部にMの含有量が多い相を有し、粒子中心部にはMの含有量が少ないか、または、Mを含有しない相を有する2相分離型のバルク磁石を製造している。同公報では、溶解法や液体急冷法などによって母合金を製造し、母合金を粗粉碎した後、窒化水素化し、さらに微粉碎して、焼結磁石またはボンディッド磁石としている。Mの添加は、微粉碎の直前に行なうことが特に有効であるとされている。

【0010】同公報の記述は焼結磁石を主体としているが、ボンディッド磁石に適用できる旨の記述もある。同公報の実施例では、 $\text{Sm}_{8.9}\text{Fe}_{75.4}\text{N}_{15.5}\text{H}_{0.2}$ 合金粉末 (粒径 $20\sim 38\mu\text{m}$) にZnを8モル%添加して回転ボールミルで微粉碎した後、 430°C で1.5時間焼鈍して、 $\text{Sm}_{8.2}\text{Fe}_{69.5}\text{N}_{14.3}\text{H}_{0.05}\text{Zn}_{8.0}$ 組成の微粉体とし、この微粉体を用いて圧縮粉体成形ボンディッド磁石を作製している。同公報ではボンディッド磁石作製の際にこのような微粉体を用いるため、酸化の影響により安定した磁石特性を得ることが難しく、また、

(3)

4

磁石の高密度化も難しいという問題がある。また、SmとFeとの比率は化学量論組成である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (10.5原子%Sm) にほぼ等しくSmを多量に使用するため、低コスト化が難しい。

【0011】 $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁石を低コストで製造するためには、高価な希土類元素の含有量を低減することが有効であるが、希土類元素量を減らすと、特に $\text{Sm}/(\text{Sm}+\text{Fe})$ を10原子%以下とした場合には、 $\alpha-\text{Fe}$ 相の析出が多くなって保磁力が著しく低くなってしまいうため、磁石としての安定性が不十分となる。

【0012】J. Magn. Magn. Mater. 124(1993)1-4には、メカニカルアロイ法を用いて作製した希土類元素量が7原子%と少ない $\text{Sm}-\text{Fe}$ 系合金を窒化した磁石が報告されている。この磁石は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相と $\alpha-\text{Fe}$ 相とからなるものであり、保磁力は約3.9 kOeと低い。メカニカルアロイ法では酸化が生じやすいため、希土類元素のような酸化しやすい金属を扱う工法としては工業的に採用しにくい。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安価で、しかも高保磁力、高最大エネルギー積の樹脂含有圧延シート磁石を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような目的は下記(1)～(8)のいずれかの構成により達成される。

(1) 磁石粉末と樹脂とを含有し、前記磁石粉末がR (Rは希土類元素の1種以上である)、T (TはFe、またはFeおよびCoである)、NおよびM (Mは、Zr、Ti、V、Cr、Nb、Hf、Ta、Mo、W、Al、CおよびPから選択される少なくとも1種の元素である) を含有し、Rの含有量が3～15原子%、Nの含有量が5～25原子%、Mの含有量が0.5～10原子%であって、残部が実質的にTであり、前記磁石粉末が硬質磁性相と軟質磁性相とを含み、厚さが2mm以下である樹脂含有圧延シート磁石。

(2) R中のSm比率が50原子%以上であり、MがZrであるか、Zrの一部をTi、V、Cr、Nb、Hf、Ta、Mo、W、Al、CおよびPから選択される少なくとも1種の元素で置換したものであって、Rの含有量が4～8原子%、Nの含有量が10～20原子%、Mの含有量が2～10原子%であり、硬質磁性相がR、TおよびNを主体とし、 TbCu_7 型、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型および $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型から選択される少なくとも1種の結晶相を含むものであり、軟質磁性相がbcc構造のT相からなり、軟質磁性相の平均結晶粒径が5～60nmであり、軟質磁性相の割合が10～60体積%である上記(1)の樹脂含有圧延シート磁石。

(3) 最大エネルギー積が6.5 MG0e以上である上記

(1) または (2) の樹脂含有圧延シート磁石。

(4) 残留磁束密度が5.7 kG以上である上記 (1) ～

5

(3) のいずれかの樹脂含有圧延シート磁石。

(5) 磁石粉末の平均粒子径が $110\mu\text{m}$ 以下である上記(1)～(4)のいずれかの樹脂含有圧延シート磁石。

(6) 上記(1)～(5)のいずれかの樹脂含有圧延シート磁石を製造する方法であって、磁石粉末と樹脂とを混練する混練工程と、混練工程により得られた混練物を粉砕する粉砕工程と、粉砕工程により得られた粉砕物をシート状に成形する成形工程とを少なくとも有し、これら各工程を酸化性雰囲気中において行う樹脂含有圧延シート磁石の製造方法。

(7) 成形工程により得られた成形体に熱処理を施す熱処理工程を有する上記(6)の樹脂含有圧延シート磁石の製造方法。

(8) 熱処理工程を酸化性雰囲気中で行う上記(7)の樹脂含有圧延シート磁石の製造方法。

【0015】

【作用および効果】本発明では、上記組成および上記組織構造を有する磁石粉末を用いる。この磁石粉末は耐食性が極めて良好なので、シート磁石製造の際の混練、粉砕、成形の各工程を空気中等の酸化性雰囲気中で行うことができる。このように製造工程において雰囲気制御が不要となるため、低コストで製造でき、安価なシート状磁石を提供することが可能となる。しかも、成形後に必要に応じて設けられる熱処理工程も、酸化性雰囲気中に行うことができる。後述するように、混練工程、成形工程、熱処理工程での温度は 100°C 以上に達するが、酸化性雰囲気中でこのような高温にさらされても磁気特性がほとんど劣化しないのは、上記組成および上記組織構造によるものであり、このことは本発明において初めて明らかにされたことである。

【0016】上記した特開平 5-4757 号公報および特開昭 63-244714 号公報にそれぞれ記載されているように、従来のシート状ボンディッド磁石において高い磁石特性を得ようとするときには、高速急冷法を用いて製造される $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系磁石粉末が使用される。高速急冷法による $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系磁石粉末は、ほとんどが $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬質磁性相からなり、ごく少量の Nd リッチ相が存在することが知られている。この $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬質磁性相は脆いため、シート磁石とするための粒度まで粉砕する際に応力が働いて容易に欠陥を形成してしまい、このため、磁石特性が劣化してしまう。特に、薄いシート状磁石を作製する際には、ロール等での圧延の際に磁石粉末と樹脂との結合を維持するために粒度が小さいことが必要とされるので、従来の $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系組成を用いる場合には磁気特性の低い磁石粉末を使用しなければならず、高特性のシート磁石が得られない。これに対し、本発明で用いる磁石粉末は、微細な $\alpha-\text{Fe}$ 相を含み、粉砕時に展延性のある $\alpha-\text{Fe}$ が緩衝材となって $\text{R}-\text{T}-\text{N}$ 硬質磁性相への応力の伝播

6

を防ぎ、この結果、小粒径まで粉砕した場合でも磁石特性の劣化が少なくなると考えられる。

【0017】また、磁石粉末の組成および組織構造を上記したものとするにより、さらに下記の効果が得られる。

【0018】従来の $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁石では、希土類元素含有量が少なくなると $\alpha-\text{Fe}$ 相が多量に析出して高保磁力が得られなくなっていたが、本発明で用いる磁石粉末では、 Sm を主体とする R の含有量を少なくした上で元素 M を上記所定量添加し、さらに N 量を上記範囲 ($10\sim 20$ 原子%) とすることにより、上述した微細な組織構造を出現させて高保磁力を得ることができ、かつ角形比が高くなって最大エネルギー積が向上する。この場合の角形比とは、 Hk / iHc を意味する。なお、 iHc は保磁力であり、 Hk は、磁気ヒステリシスループの第 2 象限において磁束密度が残留磁束密度の 90% になるときの外部磁界強度である。 Hk が低いと高い最大エネルギー積が得られない。 Hk / iHc は、磁石性能の指標となるものであり、磁気ヒステリシスループの第 2 象限における角張りの度合いを表わす。 iHc が同等であっても Hk / iHc が大きいほど磁石中のミクロ的な保磁力の分布がシャープとなるため、着磁が容易となり、かつ着磁ばらつきも少なくなり、また、最大エネルギー積が高くなる。そして、磁石使用時の外部からの減磁界や自己減磁界の変化に対する磁化の安定性が良好となり、磁石を含む磁気回路の性能が安定したものとなる。本発明で用いる磁石粉末では Hk / iHc として 15% 以上が容易に得られ、18% 以上、さらには 20% 以上とすることもできる。なお、 Hk / iHc は、通常、45% 程度以下である。また、 Hk としては、1 kOe 以上が容易に得られ、1.5 kOe 以上、さらには 2 kOe 以上とすることもできる。なお、 Hk は、通常、4 kOe 程度以下である。また、シート磁石とした場合には、20～50% 程度の高い Hk / iHc を得ることが可能である。

【0019】このように本発明では、高価な R の使用量を減らした上で高保磁力、高角形比および高い最大エネルギー積を得ることができるので、低価格で高性能な磁石が実現する。

【0020】なお、本願出願人は、特願平 7-197001 号において、本発明で用いる磁石粉末と同様な組成の磁石と、ボンディッド磁石とを提案している。しかし、同出願では、シート磁石については言及されておらず、本発明の製造方法についても言及されていない。

【0021】また、上述した J. Magn. Magn. Mater. 124 (1993) 1-4 には、焼鈍後の $\alpha-\text{Fe}$ 相の結晶粒径が $20\sim 55\text{nm}$ であった旨の記述があるが、同文献記載の磁石は本発明で用いる元素 M を含まず、メカニカルアロイ法により $\alpha-\text{Fe}$ 相を形成している。このため、 $\alpha-\text{Fe}$ 相の結晶粒径が小さいにもかかわらず高保磁力が得られてい

7

ないと考えられる。

【0022】また、上述した特開平3-16102号公報には、本発明で用いる元素Mを使った実施例もあるが、いずれも焼結磁石であり、しかも、磁石の組織構造も本発明とは異なる。また、希土類元素の比率が化学量論組成とほぼ等しいため、低コスト化が難しい。

【0023】電気学会研究会資料MAG-93-244~253には、「Sm-Fe-Co-V系窒化化合物とそのボンディッド磁石の磁気特性」についての報告が記載されている。このボンディッド磁石は、以下の工程を経て作製されている。まず、 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{17-x}\text{V}_x$ ($x=0\sim 2.0$)合金を溶解鑄造し、溶体化処理後、ジョークラッシャーで $30\mu\text{m}$ 程度まで粉砕する。次いで窒化処理を行なった後、ジェットミルにより $3\sim 5\mu\text{m}$ 程度に微粉砕する。次いで、エポキシ樹脂のバインダと混合して磁界中で圧縮成形し、ボンディッド磁石とする。

【0024】同報告では、 $x=0\sim 1.0$ では $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型の結晶構造となり、 $x=1.5$ では TbCu_7 型の結晶構造となっている。溶体化処理後の粉末のX線回折チャートでは、すべての組成において $\alpha-(\text{Fe}, \text{Co})$ のピークは認められないが、常圧での窒化処理後には、 $\alpha-(\text{Fe}, \text{Co})$ のピークが認められ、 x が大きくなるにしたがってこのピークが小さくなり、 $x=1.5$ では $\alpha-(\text{Fe}, \text{Co})$ のピークは認められない。このことから、同報告ではV置換が $\alpha-(\text{Fe}, \text{Co})$ の析出を抑える効果があるとしている。 $x=1.5$ で窒化処理温度を 600°C としたとき、微粉砕後の粉末の保磁力 H_{cj} が 256 kA/m (約 3.2 kOe)となっているが、この保磁力は磁石材料としては十分とはいえない。同報告では、 TbCu_7 型相を利用してはいるが、R含有量が化学量論組成と同じであって、しかも高保磁力は得られておらず、本発明のように微細なbcc構造T相を析出させて保磁力を向上させる技術思想はみられない。

【0025】JMEPEG(1993)2, 219-224には、液体急冷法を用い、 TbCu_7 型相を利用して、 22 kOe を超える保磁力を得たことが報告されている。しかし、同報告で用いている合金の組成は $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ であり、化学量論組成である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ よりもSm過剰であり、かつ元素Mを含んでいない。すなわち、同報告には、R含有量を少なくし、かつ元素Mを添加することにより、安価で高性能な窒化磁石を得るという本発明の技術思想はみられない。

【0026】特開平6-172936号公報には、一般式 $\text{R}_1\text{xR}_2\text{yAzM}_{100-x-y-z}$ (ただし、 R_1 は希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、 R_2 は原子半径が $0.156\sim 0.174\text{ nm}$ である元素から選ばれる少なくとも1種の元素、Aは、H、C、NおよびPから選ばれる少なくとも1種の元素、MはFeおよびCoから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 x, y, z

(5)

8

は原子%でそれぞれ $x\geq 2, y\geq 0.01, 4\leq x+y\leq 20, 0\leq z\leq 20$ を示す)にて表われ、主相が TbCu_7 型結晶構造を有し、かつ前記主相中に占める前記Mが前記主相中のAを除くすべての元素の総量の90原子%以上である磁性材料が記載されている。また、Mの総量の20原子%以下がT(TはSi、Ti、Al、Ga、V、Ta、Mo、Nb、Cr、W、MnおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素)で置換され得る旨が記載されている。

【0027】同公報記載の磁性材料は、 TbCu_7 型の主相を有する点では本発明の磁石に類似するが、同公報には、この主相と $\alpha-\text{Fe}$ 相等の軟質磁性相とを併存させるという本発明の技術思想はみられず、 $\alpha-\text{Fe}$ 相の増加に伴って保磁力が著しく低下する旨の記載があるだけである。また、同公報記載の磁性材料は、主相中のFe+Coの比率が90原子%以上と高いが、この比率は本発明における好ましい範囲を上回る。また、同公報記載の実施例のうち窒化磁石のものでは、希土類元素がSm主体となっておらず、NdやPrが主体となっている。また、窒化磁石の実施例では窒素量が本発明に比べ少なくなっている。同公報記載の実施例ではボンディッド磁石を作製しているが、このものの磁気特性は、本発明の実施例のボンディッド磁石よりも著しく低い。

【0028】特開平6-342706号公報には、一般式 $\text{R}_x\text{AzCo}_y\text{Fe}_{100-x-y-z}$ (ただし、Rは希土類元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素、Aは、H、N、CおよびPの群から選ばれる少なくとも1種の元素、 x, y, z は原子%でそれぞれ $4\leq x\leq 20, 0.01\leq y\leq 20, z\leq 20$ を示す)にて表われ、主相が TbCu_7 型結晶構造を有し、かつ前記主相中のFeおよびCoが前記主相中のAを除くすべての元素の総量の90原子%以上である磁性材料が記載されている。また、FeがM元素(MはTi、Cr、V、Mo、W、Mn、Ag、Cu、Zn、Nb、Ta、Ni、Sn、Ga、Alの群から選ばれる少なくとも1種の元素)で一部置換され得る旨が記載されている。

【0029】同公報記載の磁性材料は、 TbCu_7 型の主相を有する点では本発明の磁石に類似するが、同公報には、この主相と $\alpha-\text{Fe}$ 相等の軟質磁性相とを併存させるという本発明の技術思想はみられず、Zrを添加する旨の記述もない。また、同公報記載の実施例のうち窒化磁石のものでは、窒素含有量が本発明に比べ少なくなっている。また、同公報記載の磁性材料は、主相中のFe+Coの比率が90原子%以上と高いが、この比率は本発明における好ましい範囲を上回る。同公報記載の実施例ではボンディッド磁石を作製しているが、このものの磁気特性は、本発明の実施例のボンディッド磁石よりも著しく低い。

【0030】特開平6-330252号公報には、原子%で、Y、ランタニド元素の1種または2種以上の希土

9

類金属(R) 2~7%、N 1~15%、残部Feからなり、少なくとも硬磁性の希土類化合物相と軟磁性の鉄相との2相の金属組織を有し、かつ前記相のそれぞれが500nm以下の結晶粒サイズを有する粉末状の希土類磁石材料が記載されており、また、Feの一部をZrで置換し得ること、希土類化合物相がTh₂Zn₁₇型、ThMn₁₂型またはTbCu₇型の結晶構造をもつことが記載されている。

【0031】同公報記載の磁石材料は、硬磁性相と軟磁性相とを有する点で本発明の磁石に類似しているが、軟磁性相の結晶粒サイズの上限は500nmであり、本発明に比べ大きい。同公報において軟磁性相の具体的なサイズが記載されているのは、実施例3だけである。実施例3の磁石材料の軟磁性相のサイズは10~50nmであり、本発明範囲と重なる。しかし、この磁石材料の組成はNd_{3.1}Fe_{86.0}Ti_{7.8}N_{3.1}であり、SmおよびZrを含まず、また、N量が本発明範囲を下回る。しかも、この磁石材料の硬磁性相はThMn₁₂であり、本発明の磁石とは全く異なる。この他の実施例では、軟磁性相の具体的なサイズの記述はなく、しかも、Zrを添加した実施例はない。また、すべての実施例においてN量は6原子%以下となっており、本発明範囲を下回る。同公報には、これらの実施例の磁石材料が極めて高い磁気特性を示した旨の記述があるが、本発明者らの実験によれば、これらの磁石材料では高特性は得られず、特に、角形比が不十分となる。

【0032】特開平6-279915号公報には、成分組成がR_xFe_{100-(x+y+z)}M_yA_zで表わされ、平均粉末粒径が10~200μmであり、前記RはY、ランタニド元素の1種または2種以上の希土類金属からなり、前記Mは、V、Ti、Moの1種または2種以上からなり、前記AはN、Cの1種または2種からなり、前記x、y、zは原子百分率で下記の範囲5≤x≤15、1≤y≤20、1≤z≤25である希土類磁石材料が記載されている。同公報には磁石材料にZrを添加する旨の記載はなく、また、軟質磁性相についての記載もない。結晶粒サイズについては、急冷薄帯の結晶粒が50~100nm程度であった旨の記述があるだけである。

【0033】特開平7-66021号公報には、一般式R_{1x}R_{2y}A_zCo_uFe_{100-x-y-z-u}(ただし、R₁は希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、R₂は原子半径が0.156~0.174nmである元素から選ばれる少なくとも1種の元素、Aは、C、NおよびPから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、y、z、uは原子%でそれぞれ2≤x、0≤y、4≤x+y≤20、0≤z≤20、0.01≤y+uを示す)にて表され、主相がTbCu₇型結晶構造を有し、かつα-Fe相または(FeCo)相のX線主回折ピーク強度が主相のその0.01~5倍である永久磁石が記載されている。そして、R₂として、Sc、ZrおよびHfの

(6)

10

群から選ばれる少なくとも1種の元素が例示されている。

【0034】同公報記載の磁石は、TbCu₇型の主相およびα-Fe相を有し、両相の交換結合により磁気特性を向上させる点では本発明の磁石に類似する。しかし、同公報にはα-Fe相の比率の記載はない。α-Fe相と主相とのX線主回折ピーク強度の比は、両者の体積比率と完全に相関するわけではなく、例えばα-Fe相の結晶粒径や結晶化度などによって変動するため、同公報記載の永久磁石中におけるα-Fe相の体積比率は不明である。同公報実施例の銅ロールによる急速冷却(周速度40m/s)を利用したボンディッド磁石(表3)およびメカニカルアロイイングを利用したボンディッド磁石(表4)のいずれにおいても、Zr量およびN量が本発明範囲を下回っていることから、前述した角形比H_k/iH_cが低くなり、そのために最大エネルギー積が低くなると考えられる。実際、表3および表4では、本発明の実施例に比べ最大エネルギー積が著しく低く、また、残留磁束密度も低くなっている。

【0035】特開平7-118815号公報には、一般式R_{1x}R_{2y}A_zCo_uFe_{100-x-y-z-u}(ただし、R₁は希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、R₂はZr、HfおよびScから選ばれる少なくとも1種の元素、Aは、C、NおよびPから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、y、z、uは原子%でそれぞれ2≤x、4≤x+y≤20、0≤z≤20、0≤u≤70を示す)にて表され、主相がTbCu₇型結晶構造を有し、かつCuKα線を用いたX線回折パターン(角分解能0.02°以下)におけるTbCu₇型相の主反射強度をI_pとし、α-Fe相の主反射強度をI_{Fe}としたとき、TbCu₇型相の主反射強度の半値幅が0.8°以下で、I_{Fe}/(I_{Fe}+I_p)が0.4以下である磁性合金を含む永久磁石が記載されている。

【0036】同公報記載の永久磁石は、TbCu₇型の主相およびα-Fe相を有する点では本発明の磁石に類似する。しかし、同公報にはα-Fe相の比率の記載はなく、上記のように、X線回折における主反射強度の比I_{Fe}/(I_{Fe}+I_p)からは、両相の体積比率を求めることはできない。同公報の実施例では、N量が本発明範囲を下回っていることから、前述した角形比H_k/iH_cが低くなり、そのために最大エネルギー積が低くなると考えられる。また、同公報実施例の銅ロールによる急速冷却(周速度40m/s)を利用したボンディッド磁石では、本発明の実施例に比べ残留磁束密度が低くなっている。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0038】<磁石粉末の組織構造>本発明で用いる磁石粉末は、R、T、NおよびMを含み、主相である硬質

(7)

11

磁性相と微細な軟質磁性相とを含む複合組織を有する。

【0039】硬質磁性相はR、TおよびNを主体とし、六方晶系の $TbCu_7$ 型、菱面体晶系の Th_2Zn_{17} 型および六方晶系の Th_2Ni_{17} 型から選択される少なくとも1種の結晶構造をもち、これらの結晶構造に窒素が侵入した構造である。硬質磁性相は、通常、 $TbCu_7$ 型結晶相または Th_2Zn_{17} 型結晶相またはこれらの2相が混在した構成となるが、Smよりも重希土類側の希土類元素を含む場合には、 Th_2Ni_{17} 型結晶相が存在することもある。Rは主としてThサイトおよびTbサイトに、Tは主としてZnサイト、NiサイトおよびCuサイトに存在すると考えられるが、Tの一部がThサイトおよびTbサイトに存在する場合もある。Mは、元素によっても異なるが、主としてZnサイト、NiサイトおよびCuサイトに存在すると考えられるが、ThサイトおよびTbサイトに存在する場合もある。また、Mは、軟質磁性相であるbcc構造T相に入ることある。

【0040】硬質磁性相中において、原子比 $T/(R+T+M)$ は、好ましくは90%未満であり、より好ましくは75~87%である。 $T/(R+T+M)$ が小さすぎると飽和磁化および残留磁束密度が低くなり、大きすぎると最大エネルギー積が低くなる。

【0041】軟質磁性相はbcc構造のT相であり、実質的に $\alpha-Fe$ 相であるか、 $\alpha-Fe$ 相のFeの一部がCo、M、R等で置換されたものであると考えられる。軟質磁性相は、硬質磁性相の構成成分であるR-T-N金属間化合物に比べ、展延性に富み、粉碎時の応力が粉碎粉に残留したり、マイクロクラックを生じさせたりすることを防ぐ効果を示す。残留応力が集中した部分やマイクロクラックが逆磁区の発生核となって保磁力を低下させることは、よく知られている。

【0042】軟質磁性相の平均結晶粒径は、好ましくは5~60nmである。このとき高保磁力が得られる。磁石粉末中には、結晶磁気異方性が高い硬質磁性相と飽和磁化が高い軟質磁性相とが存在し、軟質磁性相が微細であるため両相の界面が多くなって交換異方性が生じ、高保磁力が得られると考えられる。軟質磁性相の平均結晶粒径が小さすぎると飽和磁化が低くなってしまい、大きすぎると保磁力および角形性が低くなってしまい、なお、軟質磁性相の平均結晶粒径は、好ましくは5~40nmであり、また、硬質磁性相の結晶構造が $TbCu_7$ 型であるとき、より高性能な磁石となる。

【0043】軟質磁性相は一般に不定形であり、透過型電子顕微鏡により確認することができる。軟質磁性相の平均結晶粒径は、磁石粉末断面の画像解析により算出する。まず、磁石粉末断面の測定対象領域中に含まれている軟質磁性相について、結晶粒の数nおよび各結晶粒の断面積の合計Sを、画像解析により算出する。そして、軟質磁性相の結晶粒1個あたりの平均断面積 S/n を算

12

出し、面積が S/n である円の直径Dを平均結晶粒径とする。すなわち、平均結晶粒径Dは、

$$\pi (D/2)^2 = S/n$$

から求める。なお、測定対象領域は、nが50以上となるように設定することが好ましい。

【0044】硬質磁性相の平均結晶粒径は、好ましくは5~500nm、より好ましくは5~100nmである。硬質磁性相の平均結晶粒径が小さすぎる場合には結晶性が不十分であり、高保磁力が得られにくい。一方、硬質磁性相の平均結晶粒径が大きすぎると、窒化处理に要する時間が長くなる傾向がある。硬質磁性相の平均結晶粒径は、軟質磁性相の平均結晶粒径と同様にして算出する。

【0045】磁石粉末中における軟質磁性相の割合は、10~60体積%、好ましくは10~36体積%である。軟質磁性相の割合が低すぎても高すぎても良好な磁石特性が得られなくなり、特に最大エネルギー積が低くなる。また、軟質磁性相の割合が低すぎる場合には、粉碎による磁気特性劣化を防ぐ効果が不十分となり、特に保磁力劣化が著しくなる。軟質磁性相の割合は、磁石粉末断面の透過型電子顕微鏡写真を用いて、いわゆる面積分析法により求める。この場合、断面積比が体積比となる。

【0046】<磁石粉末の組成限定理由>次に、磁石粉末の組成限定理由を説明する。

【0047】Rの含有量は3~15原子%、好ましくは4~8原子%、より好ましくは4~7原子%である。Nの含有量は5~25原子%、好ましくは10~20原子%、より好ましくは12~18原子%、さらに好ましくは15原子%超18原子%以下、最も好ましくは15.5~18原子%である。Mの含有量は0.5~10原子%、好ましくは2~10原子%、より好ましくは2.5~5原子%である。そして、残部が実質的にTである。

【0048】Rの含有量が少なすぎると、特に4原子%未満であると保磁力が低くなる。一方、Rの含有量が多すぎると、特に8原子%超であるとbcc構造T相の量が少なくなるので、磁石特性が低くなると共に粉碎時の応力吸収効果が弱くなってしまう。また、高価なRを多量に使用することになるため、安価な磁石が得られなくなる。Sm以外のRとしては、Y、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の1種以上を用いることができる。本発明における硬質磁性相は、 Th_2Zn_{17} 型、 Th_2Ni_{17} 型、 $TbCu_7$ 型の結晶構造に窒素が侵入した構成であり、このような硬質磁性相ではRがSmであるときに最も高い結晶磁気異方性を示す。Smの比率が低いと結晶磁気異方性が低下し保磁力も低下するため、R中のSm比率は好ましくは50原子%以上、より好ましくは70原子%以上とする。

【0049】N含有量が少なすぎると、特に10原子%未満であるとキュリー温度の上昇、保磁力の向上、角形

13

比の向上、飽和磁化の向上、耐食性の向上および最大エネルギー積の向上が不十分となり、N含有量が多すぎると、特に20原子%超であると残留磁束密度が低下する傾向を示すと共に角形比が低くなって最大エネルギー積も低くなる。N含有量はガス分析法などにより測定することができる。

【0050】元素Mは、前述した微細な複合組織を実現するために添加される。元素Mが含まれないと、合金製造時に軟質磁性相の粗大な結晶粒が析出するため、最終的に軟質磁性相の平均結晶粒径が比較的小さくなったとしても、高保磁力が得られなくなる。Mの含有量が少なすぎると、特に2原子%未満であると軟質磁性相の平均結晶粒径が小さい磁石が得られにくくなる。一方、Mの含有量が多すぎると、飽和磁化が低くなってしまふ。Mは、Zrであるか、Zrの一部をTi、V、Cr、Nb、Hf、Ta、Mo、W、Al、CおよびPから選択される少なくとも1種の元素で置換したものであることが好ましい。Zrを置換する元素としては、Al、CおよびPの少なくとも1種が好ましく、特にAlが好ましい。Zrを必須とすることが好ましい理由は、組織構造制御に特に有効であり、また、角形比向上に有効だからである。また、Alは、急冷合金の窒化を容易にする効果も示すため、Al添加により、窒化処理に要する時間を短縮することができる。なお、磁石中のZr含有量は、好ましくは2～4.5原子%、より好ましくは3～4.5原子%である。これは、MとしてZrだけを用いる場合でも他の元素と併用する場合でも同様である。Zr含有量が少なく高保磁力と高角形比とが共に得られず、また、Zr含有量が多すぎると飽和磁化および残留磁束密度が低くなってしまふ。

【0051】上記各元素を除いた残部が実質的にTである。Tは、Feであるか、あるいはFeおよびCoである。Coの添加は特性を向上させるが、T中のCoの比率は50原子%以下であることが好ましい。Coの比率が50原子%を超えると残留磁束密度が低くなってしまふ。

【0052】<X線回折>磁石粉末の硬質磁性相がTbCu₇型結晶相を含む場合、Cu-K α 線を用いたX線回折におけるTbCu₇型結晶相の最大ピークの強度をI_H、軟質磁性相の最大ピークの強度をI_Sとしたとき、I_S/I_Hは、好ましくは0.4～2.0、より好ましくは0.7～1.8である。I_S/I_Hが0.4～2.0であれば高い角形比を示し、I_S/I_Hが0.7～1.8であればさらに高い角形比が得られる。I_S/I_Hが小さすぎても大きすぎても、最大エネルギー積が低くなる傾向となる。

【0053】後述する製造方法において、急冷合金に組織構造制御のための熱処理を施して微細なbcc構造T相を析出させる場合、熱処理前の急冷合金のI_S/I_Hは、好ましくは0.4以下、より好ましくは0.25以

(8)

14

下である。このように、急冷直後のI_S/I_Hを小さくし、熱処理によりI_S/I_Hを増大させる、すなわち熱処理によりbcc構造T相の析出を促す構成とすることにより、微細なbcc構造T相を組織中に分散させることが容易となり、高い磁石特性が容易に実現する。

【0054】なお、R中のSm比率が80原子%以上であるとき、Cu-K α 線を用いたX線回折におけるTbCu₇型結晶相の最大ピークは、2 θ =42.00～42.50°の範囲にあることが好ましい。最大ピークの位置が前記範囲から外れると、高特性を得ることが難しくなる。具体的には、最大ピークの位置が2 θ =42.00°未満であると、残留磁束密度が低下する傾向を示し、2 θ =42.50°を超えていると、キュリー温度の上昇、保磁力の向上、角形比の向上、飽和磁化の向上および最大エネルギー積の向上が不十分となる。

【0055】<樹脂>バインダとして用いられ、磁石粉末が分散される樹脂としては、熱可塑性樹脂が好ましい。具体的には、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム等の少なくとも1種を用いることが好ましい。樹脂の選択にあたっては、各々のゴムの特性、例えば基本物性の極性に依存する耐候性、展延性を考慮することが重要である。また、このようにして選択した2種以上のゴム間の相溶性を高めるために、さらに、ハロゲンを含むクロロプレンゴム、ハイパロン、塩素化ポリエチレン等のゴムや樹脂を適宜添加してもよい。

【0056】樹脂の硬化剤としては、ポリアミン、無水フタル酸等の酸無水化物、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂等が用いられる。さらに、イミダゾール等の硬化促進剤を添加してもよい。

【0057】<磁石粉末と樹脂との混合比>磁石粉末と樹脂との混合比は、磁石粉末がシート磁石全体の85～97重量%となるように選定することが好ましい。磁石粉末の比率が高すぎると、シート化する工程で圧延が困難になり、また、長尺のシート状とすることが困難となる。一方、磁石粉末の比率が低すぎると、シート磁石中の樹脂の占積率が高くなりすぎるため、高い磁石特性が得られなくなる。

【0058】なお、磁石粉末には、樹脂との混合性を向上させるためにカップリング剤での表面処理を行ってもよい。また、磁石粉末には、防錆剤での表面処理を施してもよく、熱硬化性樹脂からなる表面被覆膜を形成してもよい。例えば、エポキシ系樹脂からなる表面被覆膜を形成すれば、樹脂に対する濡れ性が向上するため、成形が容易となる。

【0059】<シート磁石の寸法>本発明では、例えば、コンピュータの記録媒体を回転させるスピンドルモータ等に好適な厚さ2mm以下の高性能シート磁石を安価に提供することができ、厚さを0.75mm以下とした場合でも同様に高性能が得られる。

15

【0060】＜磁気特性＞本発明では、最大エネルギー積が6.5 MGOe以上、残留磁束密度が5.7 kG以上であるシート磁石を得ることができる。

【0061】＜製造方法＞次に、本発明のシート磁石に適した製造方法を説明する。

【0062】この方法では、R、TおよびMを含む急冷合金を液体急冷法により製造し、次いで窒化処理を施して急冷合金を磁石化する。

【0063】液体急冷法では、R、TおよびMを含有する溶湯状合金を急速に冷却することにより急冷合金を得る。用いる液体急冷法は特に限定されず、単ロール法、双ロール法、アトマイズ法等の各種方法から適宜選択すればよいが、量産性が高く、急冷条件の再現性が良好であることから、通常、単ロール法を用いることが好ましい。単ロール法を用いる場合の急冷条件は特に限定されず、好ましい組織構造が得られるように、合金の組成などに応じて適宜設定すればよいが、通常、CuまたはCu合金の冷却ロールを用い、ロール周速は、好ましくは10m/s以上、より好ましくは30m/s以上、さらに好ましくは45m/s以上、特に好ましくは55m/s以上、最も好ましくは65m/s以上とする。ロール周速を適当な値とすることにより、急冷合金が微結晶状態または非晶質状態に近くなり、その後の熱処理により任意の結晶粒径が実現可能となり、窒化も容易となる。このため、高保磁力、高残留磁束密度、高角形比、高最大エネルギー積の磁石が得られる。なお、ロール周速は、通常、120m/s以下とすることが好ましい。ロール周速が速すぎると、溶湯状合金とロール周面との接触が悪くなって熱移動が効果的に行なわれなくなる。このため、実効冷却速度は遅くなってしまふ。単ロール法により得られる急冷合金は、通常、薄帯状である。薄帯の厚さは特に限定されないが、好ましくは8～200μm、より好ましくは10～60μmである。厚さが8μm未満の薄帯は作製することが困難であり、厚すぎる薄帯では、十分な冷却速度を得ることが困難である。

【0064】急冷合金の組織構造は、実質的に単相または微細な複合組織である多結晶であるか、実質的にアモルファス相であることが好ましい。急冷合金が多結晶である場合、TbCu₇型、Th₂Zn₁₇型およびTh₂Ni₁₇型のうちいずれか、またはこれらの2種以上の結晶相を含み、通常、さらにbcc構造のT相を含むが、アモルファス相を含むこともある。bcc構造のT相の割合が低いか、実質的にT相が含まれない場合には、他の結晶相は実質的にTbCu₇型である。

【0065】所定の平均結晶粒径を有するbcc構造T相を含む複合組織構造とするために、通常、急冷合金に組織構造制御のための熱処理を施す。この熱処理における処理温度は、好ましくは400～800℃、より好ましくは600～800℃であり、処理時間は処理温度にもよるが、通常、0.1～300時間程度とする。この

(9)

16

熱処理は、不活性ガス雰囲気等の非酸化性雰囲気、還元性雰囲気、真空中等で行なうことが好ましい。この熱処理により、微細なbcc構造T相が析出し、また、TbCu₇型、Th₂Zn₁₇型およびTh₂Ni₁₇型の少なくとも1種の結晶相が析出することもある。

【0066】組織構造制御のための熱処理後、急冷合金に窒化処理を施す。窒化処理では、窒素ガス雰囲気中で急冷合金に熱処理を施す。この処理により、TbCu₇型、Th₂Zn₁₇型、Th₂Ni₁₇型の結晶中に窒素原子が侵入して侵入型の固溶体が形成され、硬質磁性相となる。窒化処理の際の処理温度は、好ましくは350～700℃、より好ましくは350～600℃であり、処理時間は、好ましくは0.1～300時間である。窒素ガスの圧力は、0.1気圧程度以上とすることが好ましい。なお、窒化処理に高圧窒素ガスを用いたり、窒素ガス+水素ガスを用いたり、アンモニアガスを用いたりすることもできる。

【0067】窒化処理は、通常、薄帯状や薄片状、粒状の急冷合金を粉砕した後に施すが、均一な窒化が可能であれば、急冷合金を粉砕しないで窒化処理を施してもよい。

【0068】窒化処理後、必要に応じて粉砕を行い、シート磁石に適用できる磁石粉末を得る。

【0069】磁石粉末の平均粒子径は、酸化しにくくするため、また、粉末としての取り扱いを容易にするために、通常、10μm以上とすることが好ましい。十分な耐酸化性を得るためには、平均粒子径を好ましくは30μm以上とする。一方、樹脂との混練性とシート磁石の表面性とを考慮すると、磁石粉末の平均粒子径は110μm以下であることが好ましく、磁気回路のギャップが小さい用途ではシート磁石の表面性が特性に大きく影響するため、このような場合の平均粒子径は100μm以下であることが好ましい。なお、この場合の平均粒子径とは、粒度分布測定により求められた重量平均粒子径D₅₀を意味する。重量平均粒子径D₅₀は、径の小さな粒子から重量を加算していった、その合計重量が全粒子の合計重量の50%となったときの粒子径である。

【0070】磁石粉末の粒度制御は、粉砕および分級により行うことができる。粉砕および分級は、組織構造制御のための熱処理の前または後に行ってもよく、窒化処理後に行ってもよい。粉砕手段は特に限定されず、例えば、工業的に用いられている通常の機械的粉砕手段のいずれを用いてもよい。具体的には、薄帯状の合金を粉砕する手段としては、ピンミル等、回転部分を有する粉砕機が好適である。粉砕に際しては、粉末の酸化を防ぐために、窒素ガスやArガスによって不活性な雰囲気としてもよい。分級手段も特に限定されず、例えば風力分級機などを用いることができるが、好ましくは振動篩を用いる。

【0071】シート磁石は、上記磁石粉末と前述した樹

(10)

17

脂とを用い、以下に説明する方法により作製される。

【0072】この方法は、図1に示すように、磁石粉末と樹脂とを混練する混練工程と、混練工程により得られた混練物を粉砕する粉砕工程と、粉砕工程により得られた粉砕物をシート状に成形する成形工程とを少なくとも有し、さらに、必要に応じて成形体に熱処理を施す熱処理工程を有する。本発明では、混練、粉砕および成形の各工程を酸化性雰囲気中において行えるため、雰囲気制御を行う必要がなく、空気中での混練、粉砕および成形が可能である。

【0073】混練工程では、磁石粉末とバインダとして用いられる樹脂とに加え、濡れ性改善のためにエポキシ系樹脂等や、分散性向上のためにステアリン酸カルシウム等の潤滑材などが必要に応じて添加され、混練される。エポキシ系樹脂の混合量は、バインダ樹脂に対し0.5～8重量%程度であることが好ましく、潤滑材の混合量は、バインダ樹脂に対し0.05～1重量%程度であることが好ましい。混練には、加圧ニーダーを用いることが好ましい。加圧ニーダーは、混練対象物の投入前に予熱される。このときの温度条件は、用いる樹脂の軟化温度等の物性によって適宜決定されるが、通常、50～120℃程度である。また、混練時間は、通常、10～60分間程度である。混練が進むにしたがって摩擦により温度が上昇し、混練終了時には、通常、80～140℃程度となる。

【0074】粉砕が容易に行える温度、例えば60℃以下まで混練物を冷却した後、粉砕工程において混練物を粉砕する。粉砕には、回転刃を有する粉砕機などを用いればよい。粉砕後の好ましい粒径は、1～5mm程度である。

【0075】成形工程は、図1に示されるように、通常、押し出し工程と、これに続く圧延工程とから構成される。これら各工程に用いられる押し出し機および圧延機の温度条件、処理速度等も、主として樹脂の物性によって決定される。例えば押し出し機のダイスの温度は60～120℃程度、圧延ロールの温度は30～80℃程度である。

【0076】成形後、長尺のシート状成形体を所定の寸法に切断する切断工程により、シート磁石を得る。

【0077】切断工程の後に、必要に応じて熱処理工程が設けられる。熱処理工程は、樹脂の硬化（加硫）のための工程であり、シート磁石に強度が必要とされる場合に設けられる。熱処理工程における各種条件は特に限定されず、用いる樹脂および硬化剤に応じ、また、要求される強度に応じて適宜決定されるが、例えば熱処理温度は100～170℃程度であり、熱処理時間は30分間～2時間程度である。熱処理工程は、磁性粉末の表面被覆層の有無にかかわらず、空気中等の酸化性雰囲気中で行うことができる。

【0078】本発明で用いる磁石粉末は磁氣的に等方性

18

であるため、成形工程において磁場印加により磁氣的に配向させる必要はない。

【0079】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0080】＜実施例1：添加元素による比較＞下記表1に示される磁石粉末を作製した。

【0081】まず、合金インゴットを溶解により製造し、各インゴットを小片に砕いた。得られた小片を石英ノズルに入れて高周波誘導加熱により溶解して溶湯状とし、単ロール法により急冷して、厚さ約30μm、幅5mmの薄带状の急冷合金とした。冷却ロールにはBe-Cuロールを用い、その周速度は50m/sとした。X線回折および透過型電子顕微鏡による観察の結果、急冷合金は、TbCu₇型結晶相とbcc構造α-Fe相とを含む多結晶複合組織であり、さらにアモルファス相も含むものであることが確認された。

【0082】次に、Arガス雰囲気中で、急冷合金に組織構造制御のための熱処理を施した。熱処理は、720℃にて0.5～1.5時間行なった。熱処理後にX線（Cu-Kα線）回折および透過型電子顕微鏡による観察を行なったところ、TbCu₇型結晶相とbcc構造α-Fe相とを含む多結晶複合組織となっており、アモルファス相は実質的に消失していた。

【0083】次に、結晶化した合金を約150μm以下の径まで粉砕し、1気圧の窒素ガス雰囲気中で450℃にて窒化処理を施し、磁石粉末とした。

【0084】各磁石粉末について、透過型電子顕微鏡により組織観察を行ない、α-Fe相の平均結晶粒径および磁石粉末中のα-Fe相の比率を求めた。結果を表1に示す。

【0085】平均粒子径45μmとなるように分級した磁石粉末94.5重量部と、ブチルゴム2重量部と、ニトリルゴム2重量部と、塩素化ポリエチレン1.5重量部と、ビスフェノール型エポキシ樹脂0.05重量部と、ステアリン酸カルシウム0.01重量部とを秤量し、予熱により80℃とした加圧ニーダーにより15分間混練した。混練は空気中で行った。混練終了時には、摩擦熱により120℃まで昇温していた。

【0086】混練物を60℃まで冷却した後、空気中において粒径3mm以下まで粉砕した。

【0087】粉砕後、70℃に加熱した1軸押し出し機により、棒状の成形体とした。なお、押し出し機のダイスの温度は120℃とした。次いで、棒状の成形体を2段ロール圧延機により加工し、厚さ0.8mm、幅80mmの長尺シート状成形体を得た。押し出しおよび圧延は、空気中で行った。ロール温度は50℃とした。

【0088】次いで、空気中において、長尺シート状成形体を長さ100mmとなるように切断した。

【0089】切断後、水分やガス状の不純物を除去する

(11)

19

ための予熱処理（50℃、10時間）と、樹脂を硬化させて強度を付与するための熱処理（150℃、2時間）とを続けて行い、シート磁石サンプルを得た。予熱処理および熱処理は、空気中で行った。

【0090】これらのサンプルの磁石粉末組成、残留磁束密度（Br）、保磁力（iHc）、最大エネルギー積*

表 1（添加元素およびCo量による比較）

サンプル No.	磁石粉末組成（原子%）					α -Fe		Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
	Sm	Fe	Co	M	N	平均結晶 粒径 (nm)	比率 (体積%)			
101	6.1	残部	—	4.3Zr	14.0	35	20	6.7	5.5	7.5
102	6.0	残部	—	3.0Zr+2.0Al	15.0	33	19	6.5	6.5	7.0
103	6.3	残部	5	2.5Zr+1.0Nb	14.5	28	18	6.6	7.5	7.5
104	6.4	残部	10	4.1Zr	14.2	36	20	6.8	5.5	7.6
105	6.4	残部	—	—**	12.0	120*	34	2.5	1.8	0.8
106	6.4	残部	—	3.0Ti*	13.5	42	12	6.0	4.0	2.8

**）本発明範囲外 *）好ましい範囲外

【0092】表1に示される結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、元素Mを含み、 α -Fe相の平均結晶粒径が所定範囲にある本発明の磁石粉末を含有するサンプルでは、R含有量が少なくても高保磁力が得られている。これに対し、Mを含まないサンプルNo. 105では、保磁力が極めて小さくなっている。

【0093】また、表1から、添加元素MとしてZrを必須とすることによる効果が明らかである。すなわち、Zr以外の元素を単独で添加した場合、角形比が不十分となるので最大エネルギー積が著しく低くなっている。

【0094】また、表1から、Coを適量添加することにより高特性が得られることがわかる。

【0095】また、化学量論組成である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の窒化には60時間程度が必要であったが、好ましい組成範囲（Rが4～8原子%、Nが10～20原子%、Mが2～10原子%）では窒化に要する時間が1/3程度以下まで短縮され、Al添加により、窒化处理時間をさらに短縮できた。

【0096】なお、サンプルNo. 105以外では α -Fe結晶の粒径が比較的揃っていた。これに対し、サンプルNo. 105では粗大な α -Fe結晶粒が多数認められ、粒径分布が広がっていた。上記各磁石粉末において、主相であるTbCu₇型結晶相の平均結晶粒径は、

20

* { (BH) max } を測定した。結果を表1に示す。なお、各サンプルの結晶相は、TbCu₇相と α -Fe相とであった。

【0091】

【表1】

約10～100nmであった。また、透過型電子顕微鏡により主相中のT濃度T/(R+T+M)を調べたところ、80～85%の範囲にあった。

【0097】サンプルNo. 101～104では、Hk/iHcが18%以上、 I_S/I_H が0.4～0.5であり、TbCu₇型結晶相の最大ピークの位置が $2\theta=42.0\sim 42.5^\circ$ の範囲にあった。これに対しサンプルNo. 105では、Hk/iHcが15%未満、 I_S/I_H が2.0超であり、また、サンプルNo. 106では、Hk/iHcが15%未満であった。

【0098】＜実施例2：R量および軟質磁性相の比率による比較＞表2に示す組成の磁石粉末を含有するシート磁石サンプルを、実施例1と同様にして作製した。ただし、磁石粉末の製造条件は、組織構造制御のための熱処理を700～750℃にて0.5～1時間行ない、熱処理後に平均粒子径50μm以下まで粉碎し、窒化处理を表中に示す時間行なった以外は、実施例1の各磁石粉末と同様とした。

【0099】これらのサンプルについて、実施例1と同様な測定を行なった。結果を表2に示す。

【0100】

【表2】

(12)

21

22

表 2 (R量および軟質磁性相の比率による比較)

サンプル No.	磁石粉末組成 (原子%)					α -Fe		Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MG0e)
	Sm	Fe	Co	M	N	平均結晶 粒径 (nm)	比率 (体積%)			
201	2.6**	残部	—	3.4Zr	10.3	90*	29	5.2	2.8	4.0
202	3.5*	残部	—	3.4Zr	12.8	34	26	7.8	4.5	6.5
203	5.8	残部	—	3.4Zr	14.3	29	16	7.3	9.0	8.0
204	7.2	残部	—	3.4Zr	14.0	30	13	7.1	9.3	7.8
205	9.5*	残部	—	3.4Zr	14.8	28	5*	5.3	9.0	4.8

**)本発明範囲外 *)好ましい範囲外

【0101】表2から、R含有量が4～8原子%で、軟質磁性相の比率が10体積%以上のとき、特に高い残留磁束密度および最大エネルギー積が得られることがわかる。

【0102】なお、上記各サンプルにおいて、主相であるTbCu₇型結晶相の平均結晶粒径は、約10～100nmであった。また、透過型電子顕微鏡により主相中のT濃度T/(R+T+M)を調べたところ、80～85%の範囲にあった。

【0103】サンプルNo. 203、204では、Hk / iHc が1.8%以上、I_S / I_H が0.4～0.5であり、TbCu₇型結晶相の最大ピークの位置が2θ=42.0～42.5°の範囲にあった。これに対しサンプ

*ルNo. 201では、Hk / iHc が15%未満であり、TbCu₇型結晶相の最大ピークの位置が2θ=42.0～42.5°の範囲から外れていた。また、サンプルNo. 202では、I_S / I_H が2.0超であった。また、サンプルNo. 205では、Hk / iHc が15%未満、I_S / I_H が0.4未満であった。

【0104】<実施例3：R中のSm比率による比較>表3に示す組成の磁石粉末を含有するシート磁石サンプルを、実施例2と同様にして作製した。

【0105】これらのサンプルについて、実施例1と同様な測定を行なった。結果を表3に示す。

【0106】

【表3】

表 3 (R中のSm比率による比較)

サンプル No.	磁石粉末組成 (原子%)					α -Fe		Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MG0e)
	Sm	Fe	Co	M	N	平均結晶 粒径 (nm)	比率 (体積%)			
301	5.9Sm	残部	—	3.5Zr	14.4	28	16	7.3	9.2	8.0
302	4.7Sm+1.2Nd	残部	—	3.5Zr	13.8	30	16	7.2	8.5	7.8
303	1.9Sm+4.0Nd*	残部	—	3.5Zr	13.5	33	16	5.2	3.5	4.0

*)好ましい範囲外

【0107】表3から、R中のSm比率が50原子%以上のとき、高特性が得られることがわかる。

【0108】なお、上記各サンプルにおいて、主相であるTbCu₇型結晶相の平均結晶粒径は、約10～100nmであった。また、透過型電子顕微鏡により主相中のT濃度T/(R+T+M)を調べたところ、80～85%の範囲にあった。

【0109】サンプルNo. 301、302では、Hk / iHc が1.8%以上、I_S / I_H が0.4～0.5であり、TbCu₇型結晶相の最大ピークの位置が2θ=42.0～42.5°の範囲であった。これに対しサンプルNo. 303では、Hk / iHc が15%未満であり、

TbCu₇型結晶相の最大ピークの位置が2θ=42.0～42.5°の範囲から外れていた。

【0110】<実施例4：N含有量による比較>表4に示す組成の磁石粉末を含有するシート磁石サンプルを、実施例2と同様にして作製した。ただし、磁石粉末の製造の際に、窒化処理条件を処理温度450～480℃、処理時間1～20時間の範囲内において変更した。

【0111】これらのサンプルについて、実施例1と同様な測定を行なった。結果を表4に示す。

【0112】

【表4】

表 4 (N含有量による比較)

サンプル No.	磁石粉末組成 (原子%)					α -Fe		Br (kG)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MGoe)
	Sm	Fe	Co	M	N	平均結晶 粒径 (nm)	比率 (体積%)			
401	5.9Sm	残部	—	3.3Zr	4.4**	29	15	4.3	1.8	1.5
402	5.9Sm	残部	—	3.3Zr	8.5*	29	15	5.3	4.4	4.5
403	5.9Sm	残部	—	3.3Zr	14.5	29	15	7.0	7.8	7.6
404	5.9Sm	残部	—	3.3Zr	16.6	29	15	7.1	8.0	7.7
405	5.9Sm	残部	—	3.3Zr	22.4*	29	15	6.5	4.6	4.8
406	5.9Sm	残部	—	3.3Zr	27.2**	29	17	6.3	3.8	1.8

**)本発明範囲外 *)好ましい範囲外

【0113】表4から、高特性、特に高最大エネルギー積を得るためには、N含有量を5～25原子%、好ましくは10～20原子%、さらに好ましくは15原子%超18原子%以下とすることが必要であることがわかる。

【0114】なお、上記各磁石粉末において、主相であるTbCu₇型結晶相の平均結晶粒径は、約10～100nmであった。また、透過型電子顕微鏡により主相中のT濃度T/(R+T+M)を調べたところ、80～85

20 %の範囲にあった。
【0115】サンプルNo. 403、404では、Hk / iHc が18%以上、I_S / I_H が0.4～0.5であり、TbCu₇型結晶相の最大ピークの位置が2θ = 42.0～42.5°の範囲にあった。これに対しサンプルNo. 401、402、405、406では、Hk / i*

*Hc が15%未満であり、TbCu₇型結晶相の最大ピークの位置が2θ = 42.0～42.5°の範囲から外れており、また、サンプルNo. 406では、I_S / I_H が2.0超であった。

【0116】<実施例5：軟質磁性相の平均粒径による比較>表5に示す組成の磁石粉末を含有するシート磁石サンプルを実施例2と同様にして作製した。ただし、冷却ロールの周速度は5～80m/sの範囲、組織構造制御のための熱処理条件は、処理温度700～750℃の範囲、処理時間0.5～5時間の範囲において変更した。

【0117】これらのサンプルについて、実施例1と同様な測定を行なった。結果を表5に示す。

【0118】

【表5】

表 5 (軟質磁性相の平均粒径による比較)

サンプル No.	磁石粉末組成 (原子%)					α -Fe		Br (kG)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MGoe)
	Sm	Fe	Cu	M	N	平均結晶 粒径 (nm)	比率 (体積%)			
501	6.4Sm	残部	—	3.3Zr	10.2	3*	4*	7.9	0.8	1.8
502	6.4Sm	残部	—	3.3Zr	14.7	27	14	6.8	8.8	7.8
503	6.4Sm	残部	—	3.3Zr	14.7	110*	14	6.8	5.5	2.5

*)好ましい範囲外

【0119】表5から、軟質磁性相の平均粒径が5～60nm、特に5～40nmのとき、高特性が得られることがわかる。

【0120】なお、上記各サンプルにおいて、主相であるTbCu₇型結晶相の平均結晶粒径は、約10～100nmであった。また、透過型電子顕微鏡により主相中のT濃度T/(R+T+M)を調べたところ、80～85

50 %の範囲にあった。
【0121】サンプルNo. 502では、Hk / iHc が18%以上、I_S / I_H が0.4～0.5であり、TbCu₇型結晶相の最大ピークの位置が2θ = 42.0～42.5°の範囲にあった。これに対しサンプルNo. 501では、Hk / iHc が15%未満、I_S / I_H が

0.4未満であり、また、サンプルNo. 503では、Hk / iHc が15%未満、I_S / I_H が2.0超であった。

【0122】<実施例6：磁石粉末の比率および磁石厚さによる比較>表6に示す組成の磁石粉末を含有するシート磁石サンプルを実施例1と同様にして作製した。ただし、サンプル中の磁石粉末の比率およびサンプルの厚さを表6に示す範囲内において変更した。

【0123】これらのサンプルについて、実施例1と同様な測定を行なった。結果を表6に示す。

【0124】

【表6】

(14)

25

26

表 6 (磁石粉末比率および磁石厚さによる比較)

サンプル No.	磁石粉末組成 (原子%)					α -Fe		Br (kG)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MG0e)	磁石粉末 比率 (重量%)	磁石厚さ (mm)
	Sm	Fe	Co	M	N	平均結晶 粒径 (nm)	比率 (体積%)					
601	6.6Sm	残部	—	3.3Zr	14.7	27	14	—	—	—	98*	形成不能
602	6.6Sm	残部	—	3.3Zr	14.7	27	14	6.7	8.8	7.6	96.5	2
603	6.6Sm	残部	—	3.3Zr	14.7	27	14	4.5	8.8	4.8	90	2
604	6.6Sm	残部	—	3.3Zr	14.7	27	14	3.9	8.8	3.6	82.5*	2
605	6.6Sm	残部	—	3.3Zr	14.7	27	14	6.7	8.6	7.5	96.5	0.75
606	6.6Sm	残部	—	3.3Zr	14.7	27	14	6.7	8.8	7.6	96.5	7.5**

**)本発明範囲外 *)好ましい範囲外

【0125】表6から、シート磁石中における磁石粉末の比率の適正範囲がわかる。また、薄い(厚さ2mm以下)シート磁石において、厚い(厚さ7.5mm)磁石と同等の磁気特性が得られること、すなわち、薄型化による特性低下がないことがわかる。

【0126】なお、上記各表に示されるサンプルの作製の際に、混練、粉碎、押し出し、圧延および熱処理の各工程を窒素雰囲気中で行ったところ、本発明サンプル、特に好ましい組成および組織構造を有するサンプルでは磁気特性がほとんど向上せず、耐酸化性が良好であることが確認された。一方、各工程を窒素雰囲気中で行うことにより磁気特性の向上が認められたサンプル、すなわち、耐酸化性が不十分であったサンプルは以下のものであり、窒素雰囲気中で製造した場合の磁気特性は下記のとおりであった。

【0127】サンプルNo. 105

Br : 3.0 kG、
iHc : 1.8 kOe、
(BH)_{max} : 1.8 MG0e

【0128】サンプルNo. 201

Br : 6.0 kG、

iHc : 2.8 kOe、

(BH)_{max} : 5.4 MG0e

【0129】サンプルNo. 205

Br : 5.5 kG、

iHc : 9.3 kOe、

(BH)_{max} : 5.4 MG0e

【0130】サンプルNo. 401

Br : 4.8 kG、

iHc : 2.5 kOe、

(BH)_{max} : 2.1 MG0e

【0131】サンプルNo. 501

Br : 8.0 kG、

iHc : 1.6 kOe、

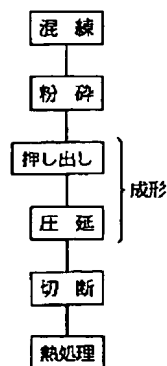
(BH)_{max} : 2.8 MG0e

【0132】以上の実施例から、本発明の効果が明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図1】



(15)

フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 信

東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 ティ
ーディーケイ株式会社内